# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005391

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-090122

Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 3月25日

出 願 番 号

Application Number: 特願 2 0 0 4 - 0 9 0 1 2 2

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP2004-090122

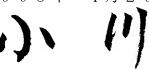
出 願 人

松下電器産業株式会社

Applicant(s):

2005年 4月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 2210050004 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H01M 6/06H01M 4/06【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 向井 保雄 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 秀勝 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 澤田 勝也 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 藤原 教子 【氏名】 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 野矢 重人 【特許出願人】 【識別番号】 000005821 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100072431 【弁理士】 【氏名又は名称】 石井 和郎 【選任した代理人】 【識別番号】 100117972 【弁理士】 【氏名又は名称】 河崎 眞一 【選任した代理人】 【識別番号】 100129632 【弁理士】 【氏名又は名称】 仲 晃一 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 066936 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】 0402033

# 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

正極活物質として二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極と、負極活物質として亜鉛または亜鉛合金を含む負極と、前記正極と負極との間に配されるセバレータとからなる電極体、前記負極内に挿入される負極集電体、および前記電極体中に含まれるアルカリ水溶液からなる電解液を収容する電池缶、ならびに前記電池缶の開口部を封口する封口体を具備するアルカリ電池であって、

前記正極の電気容量に対する前記負極の電気容量比が1.00~1.15であり、かつ前記電池缶および封口体で形成される電池内部の容積に対する、前記容積から電解液を含む電極体および負極集電体が占める体積を除いた部分の割合が、5~15%であることを特徴とするアルカリ電池。

# 【請求項2】

前記二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの重量比が、 $20 \sim 90:80 \sim 10$ である請求項1記載のアルカリ電池。

#### 【請求項3】

前記二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの重量比が、 $40\sim60:60\sim40$ である請求項1記載のアルカリ電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ電池

【技術分野】

[0001]

本発明は、正極活物質に二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ電池に関する。

#### 【背景技術】

 $[0\ 0\ 0\ 2]$ 

アルカリ電池は、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して円筒状の正極合剤を配置し、その中央にセバレータを介してゲル状負極を配置した構造を有する。近年、この電池が用いられる機器の負荷が増大しているため、強負荷放電特性に優れた電池が要望されている。そこで、強負荷放電特性の向上に対して、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合することが検討されている。

[0003]

例えば、特許文献1では、次のような電池が提案されている。オキシ水酸化ニッケルを含有する正極合剤を筒状に形成する。この正極合剤の内側にセバレータを介して負極を配置することにより電極体を構成する。この電極体を有底円筒状の電池缶内に収納し、電池缶の開口部に封口ユニットを嵌合して封止する。そして、正極合剤中に含まれるオキシ水酸化ニッケルが過放電時に膨張することを考慮して、この封止ユニットと正極合剤との間に、正極合剤の高さの $5\sim10\%$ に相当する隙間を設ける。

 $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$ 

しかし、正極に対する負極の電気容量比(負極の電気容量/正極の電気容量)が大きいと、過放電時に水素ガスが発生し、電池の内圧が上昇することにより、漏液してしまう可能性がある。

【特許文献1】特開2002-198060号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

そこで、本発明では、放電容量を損なうことなく、過放電によるガス発生を抑制し、耐漏液性に優れたアルカリ電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明のアルカリ電池は、正極活物質として二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極と、負極活物質として亜鉛または亜鉛合金を含む負極と、前記正極と負極との間に配されるセパレータとからなる電極体、前記負極内に挿入される負極集電体、および前記電極体中に含まれるアルカリ水溶液からなる電解液を収容する電池缶、ならびに前記電池缶の開口部を封口する封口体を具備するアルカリ電池であって、前記正極の電気容量に対する負極の電気容量比が1.00~1.15であり、かつ前記電池缶および封口体で形成される電池内部の容積に対する、前記容積から電解液を含む電極体および負極集電体が占める体積を除いた部分の割合が、5~15%であることを特徴とする。

[0007]

前記二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの重量比が、20~90:80~10であるのが好ましい。

前記二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの重量比が、40~60:60~40であるのが好ましい。

【発明の効果】

[0008]

本発明によれば、放電容量を損なうことなく、過放電によるガス発生を抑制し、耐漏液性に優れたアルカリ電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### [0009]

本発明の一実施の形態を図1を参照しながら説明する。図1は、円筒形アルカリ乾電池の一部を断面とする正面図である。

正極端子を兼ねる電池缶1の内面に密着した状態で中空円筒状の正極2が配されている。正極2には、例えば、活物質としての二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルの混合物、ならびに導電剤としての黒鉛からなる正極合剤が用いられる。

#### $[0\ 0\ 1\ 0]$

この正極2の内側には、有底円筒形のセパレータ4が配置され、さらにセパレータ4の内側には、負極集電体が挿入された負極3が配置される。負極3には、例えば、ポリアクリル酸ソーダ等のゲル化剤を加えたアルカリ電解液に、亜鉛または亜鉛合金粉末を分散混合したゲル状負極が用いられる。亜鉛合金には、例えば、Bi、In、およびAlを含む亜鉛合金が用いられる。

そして、この正極2、負極3およびセバレータ4からなる電極体は、アルカリ水溶液からなる電解液を含む。

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

負極集電体 6 は、封口体 5、負極端子を兼ねる底板 7、および絶縁ワッシャー8と一体化している。電池缶 1 の開口端部が、封口体 5 の端部を介して底板 7 の周縁部にかしめつけられることにより、電池缶の開口部が封口されている。外装ラベル 9 により電池缶 1 の外表面が被覆されている。

## $[0\ 0\ 1\ 2]$

正極2の電気容量に対する負極3の電気容量比(負極の電気容量/正極の電気容量)が1.00~1.15である。1.00未満では、負極の電気容量が小さすぎるため、放電性能が低下する。一方、1.15を超えると、負極の電気容量に対して正極の電気容量が小さ過ぎるため、過放電時に水素ガスが発生し、電池内圧が上昇し、漏液し易くなる。

# $[0\ 0\ 1\ 3\ ]$

電池缶 1 および封口体 5 で形成される電池内部の容積に対する、前記容積から電解液を含む電極体および負極集電体 6 が占める体積を除いた部分の割合(以下、空隙率と表す)が、5~15%である。

なお、図1では、負極集電体6の一部が、封口体5の中央部に設けられた孔5 aに挿入され、さらに外側に露出している。この場合における電池内部の容積とは、電池缶1と、孔5 aを含む封口体5とで囲まれた内側の部分の容積を示す。また、負極集電体6が占める体積は、上述した電池内部において負極集電体6が占める体積を示す。すなわち、負極集電体6の孔5 aに挿入された部分および外側に露出した部分の体積は除かれる。

空隙率が5%未満では、正極の膨張により封口体が変形したり、電池内部で発生するガスにより内圧が上昇したりすることにより、漏液しやすくなる。一方、空隙率が15%を超えると、活物質量が減少し、放電性能が低下する。

#### $[0\ 0\ 1\ 4\ ]$

上記の構成において、正極活物質である二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの混合重量比は、 $20\sim90:80\sim10$  が好ましい。過放電時のガス発生が抑制され、かつオキシ水酸化ニッケルによる優れた強負荷放電特性が得られる。さらに、好ましくは $40\sim60:60\sim40$  である。

#### 【実施例】

#### $[0\ 0\ 1\ 5]$

#### 《実施例1》

上述した図1と同様の構造の単三形のアルカリ乾電池ZR6を作製した。

正極2には次のように作製したものを用いた。まず、二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルと黒鉛とアルカリ電解液とを、重量比50:50:6:1の割合で混合し、充分に攪拌した後、フレーク状に圧縮成形した。ついでフレーク状の正極合剤を粉砕して顆粒状とし、これを篩によって分級し、10~100メッシュのものを中空円筒状に加圧成形してペレット状とした正極合剤を用いた。

#### $[0\ 0\ 1\ 6]$

負極3には、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1重量部、アルカリ電解液を33重量部および亜鉛粉末66重量部からなるゲル状負極を用いた。セパレータ4には、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を主体として混抄した不織布を用いた。アルカリ電解液には、40重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

#### $[0\ 0\ 1\ 7\ ]$

上記で得られた正極重量、および負極重量を調整して、正極の電気容量に対する負極の電気容量比、および空隙率を表 1に示すように種々に変えて、電池  $1\sim2$  3 を作製した。なお、実施例の電池は、電池  $4\sim8$ 、 10~14、および 16~20であり、比較例の電池は、電池  $1\sim3$ 、9、15、および 21~23である。

#### [0018]

# 【表 1】

電池番号	正極の電気容量 に対する 負極の電気容量比	空隙率 (%)	漏液した 電池数 (個)	ガス発生量 (c m³)	放電性能 指数
1	0.95	15.0	0	0.9	81
2	0.95	5.0	0	0.8	84
3	1.00	17.5	0	0.6	79
4	1.00	15.0	0	0.9	90
5	1.00	12.5	0	0.8	91
6	1.00	10.0	0	0.6	93
7	1.00	7.5	0	0.5	94
8	1.00	5.0	0	0.4	95
9	1.00	2.5	10	0.3	100
10	1.05	15.0	0	0.9	<b>9</b> 3
11	1.05	5.0	0	0.8	100
12	1.10	15.0	0	0.9	95
13	1.10	10.0	0	0.6	100
14	1.10	5.0	0	0.4	105
15	1.15	17.5	0	1.1	84
16	1.15	15.0	0	0.9	97
17	1.15	12.5	0	0.8	99
18	1.15	10.0	0	0.6	103
19	1.15	7.5	0	0.5	106
20	1.15	5.0	0	0.4	108
21	1.15	2.5	20	0.3	115
22	1.20	15.0	40	10.5	101
23	1.20	5.0	80	11.5	113

# $[0\ 0\ 1\ 9\ ]$

# [電池の評価]

## (1) 放電性能

20℃の環境下、1Wの定電力で連続放電した。そして、放電性能を電池13の場合の放電時間を100とした指数として表し、指数が85以上の場合に放電性能が優れているものと評価した。

#### [0020]

#### (2)耐漏液特性

30  $\mathbb{C}$  、 90 %  $\mathbb{R}$   $\mathbb{H}$  の環境下で、 10  $\mathbb{Q}$  で 10  $\mathbb{D}$  間連続放電した。そして、放電後の電池を水中にて分解し、電池内部に蓄積されたガスをメスシリンダーに捕集し、ガスの発生量を調べた。また、放電後に、漏液した電池の個数を調べた。この時、試験した電池数は 100  $\mathbb{Q}$  個とした。

正極の電気容量に対する負極の電気容量比が、1.00~1.15、かつ空隙率が5~

15%の場合に、優れた耐漏液性および放電性能が得られた。

# [0021]

《実施例2》

二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの重量比を表2に示すように種々に変えた以外は、実施例1と同様の条件でアルカリ乾電池24~55を作製した。そして、実施例1と同様の条件で電池を評価した。

# [0022]

【表 2】

電池番号	二酸化マンガンと オキシ水酸化 ニッケルの 重量比	正極の電気容量 に対する 負極の電気容量比	空隙率 (%)	漏液した 電池数 (個)	ガス発生量 (c m³)	放電性能 指数
24	100:0	1.00	15.0	0	0.9	81
25	100:0	1.00	5.0	0	0.4	83
26	100:0	1.15	15.0	0	0.9	90
27	100:0	1.15	5.0	0	0.4	95
28	90:10	1.00	15.0	0	0.9	85
29	90:10	1.00	5.0	0	0.4	89
30	90:10	1.15	15.0	0	0.9	92
31	90:10	1.15	5.0	0	0.4	100
32	80:20	1.00	15.0	0	0.9	87
33	80:20	1.00	5.0	0	0.4	92
34	80:20	1.15	15.0	0	0.9	94
35	80:20	1.15	5.0	0	0.4	104
36	60:40	1.00	15.0	0	0.9	90
37	60:40	1.00	5.0	0	0.4	94
38	60:40	1.15	15.0	0	0.9	97
39	60:40	1.15	5.0	0	0.4	107
40	40:60	1.00	15.0	0	0.9	92
41	40:60	1.00	5.0	0	0.4	97
42	40:60	1.15	15.0	0	0.9	99
43	40:60	1.15	5.0	0	0.4	110
44	20:80	1.10	15.0	0	0.9	95
45	20:80	1.10	5.0	0	0.4	100
46	20:80	1.15	15.0	0	0.9	102
47	20:80	1.15	5.0	0	0.4	112
48	10:90	1.00	15.0	0	0.9	97
49	10:90	1.00	5.0	0	0.4	102
50	10:90	1.15	15.0	5	9.5	105
51	10:90	1.15	5.0	15	10.0	114
52	0:100	1.00	15.0	0	0.9	100
53	0:100	1.00	5.0	0	0.4	105
54	0:100	1.15	15.0	10	10.0	107
55	0:100	1.15	5.0	30	10.5	115

#### [0023]

二酸化マンガンと、オキシ水酸化ニッケルとの重量比が $20 \sim 90:80 \sim 10$ の場合に、優れた耐漏液性および放電性能が得られた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### $[0\ 0\ 2\ 4]$

本発明のアルカリ電池は、通信機器、携帯機器等の電子機器用の電源として用いられる

#### 【図面の簡単な説明】

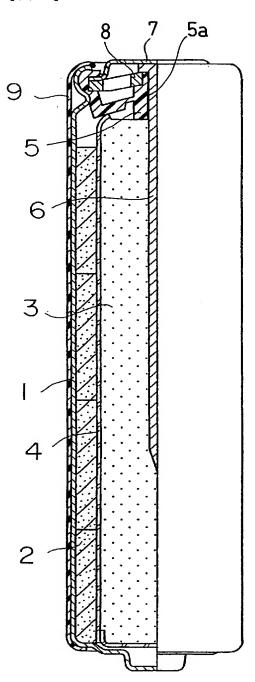
# [0025]

【図1】本発明のアルカリ電池の一例の一部を断面にした正面図である。

# 【符号の説明】

- [0026]
  - 1 電池缶
  - 2 正極
  - 3 負極
  - 4 セパレータ
  - 5 封口体
  - 5 a 孔
  - 6 負極集電体
  - 7 底板
  - 8 絶縁ワッシャー
  - 9 外装ラベル

【書類名】図面【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 放電容量を損なうことなく、過放電によるガス発生を抑制し、耐漏液性に優れたアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 アルカリ電池が、正極と、負極と、セパレータとからなる電極体、負極内に挿入される負極集電体、および電極体中に含まれるアルカリ水溶液からなる電解液を収容する電池缶、ならびに電池缶の開口部を封口する封口体を具備し、正極の電気容量に対する負極の電気容量比が $1.00\sim1.15$ であり、かつ電池缶および封口体で形成される電池内部の容積に対する、この容積から電解液を含む電極体および負極集電体が占める体積を除いた部分の割合が、 $5\sim15\%$ である。

【選択図】図1

0000828 新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社